

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/031556 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/04**

[DE/DE]; Bahlenstrasse 168, 40589 Düsseldorf (DE).
HOFFMANN, Sandra [DE/DE]; Oststrasse 59, 40210
Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09970

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. September 2002 (06.09.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, DZ,
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US,
ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 49 718.0 9. Oktober 2001 (09.10.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RÄHSE, Wilfried**

(54) **Title:** WASHING, RINSING OR CLEANING PRODUCTS IN PORTIONS IN FLEXIBLE WATER-SOLUBLE CONTAINERS

(54) **Bezeichnung:** PORTIONIERTES WASCH-, SPÜL- ODER REINIGUNGSMITTEL IN FLEXIBLEN WASSERLÖSLICHEN BEHÄLTERN

(57) **Abstract:** The invention concerns washing, rinsing or cleaning products in portions, which comprise a preparation with washing, rinsing or cleaning action, enclosed in an envelope. The inventive products have advantageous properties when the unfilled envelope can be deformed by a force $F_1 > 0 \text{ N} \leq 500 \text{ N}$ along a path s_1 and recovers its initial shape when the force is no longer applied or has an adjusting speed $v > 0 \text{ mm/min}$ and $\leq 1000 \text{ mm/min}$ when the deforming force is no longer applied.

(57) **Zusammenfassung:** Portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, die eine wasch-, spül- oder reinigungsaktive Zubereitung, welche von einer Umhüllung umgeben ist, umfassen, weisen vorteilhafte Eigenschaften auf, wenn die unbefüllte Umhüllung durch eine Kraft $F_1 > 0 \text{ N}$ und $\leq 500 \text{ N}$ längs eines Weges s_1 verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung ihrer ursprünglichen Form zurückkehrt und/oder nach Wegfall der Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v > 0 \text{ mm/min}$ und $\leq 1000 \text{ mm/min}$ aufweist.



WO 03/031556 A1

“Portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel in flexiblen wasserlöslichen Behältern”

Die vorliegende Erfindung betrifft portionierte Mittel, insbesondere ein portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel in einer Umhüllung aus wasserlöslichen Materialien.

In nahezu allen Anwendungsbereichen industrieller Produkte für den Gebrauch im Haushalt müssen diese Produkte verpackt werden, um sie vor Umgebungseinflüssen zu schützen bzw. ihre Handhabung zu vereinfachen. Insbesondere bei Produkten, die in Wasser eingebracht werden, um wäßrige Anwendungsflotten zu liefern (Wasch- oder Reinigungsmittel, Düngemittel, Arzneimitteln, Tierfutter, Vitaminpräparate, Färbemittel, Desinfektionsmittel, usw.) haben sich hierbei Verpackungen aus wasserlöslichen Materialien als eine verbraucherfreundliche Alternative herausgestellt, da der Verbraucher die verpackten Mittel direkt in die zur Flottenbereitung genutzten Systeme (Waschmaschine, Meßbecher, Eimer, Spritzgerät usw.) einbringen kann, ohne diese auspacken zu müssen. Zudem kann auf diese Weise eine exakte Dosierung erreicht werden, da der Verbraucher nicht mehr Pulver- oder Flüssigkeitsmengen abmessen muß, sondern nur noch eine oder mehrere verpackte Einheiten anwendet.

Solche wasserlöslichen Verpackungen umfassen beispielsweise Folienbeutel aus wasserlöslichen Polymeren (sogenannte Pouches) oder - insbesondere im Bereich der Pharmazie – Gelatinekapseln.

Den Pouches haftet der Nachteil an, daß die Folienbeutel gegenüber mechanischen Einflüssen recht empfindlich sind. Bei dem Transport oder der Handhabung kann es dadurch zu unerwünschtem Produktaustritt führen, wenn die Folie durch Unachtsamkeit verletzt wird. Bloßes Anfassen mit spitzen oder rissigen Fingernägeln kann zu einer Beschädigung und damit zu einer gerade im Bereich der Haushaltsmittel unerwünschten Verbraucherfrustration führen.

Stabilere Behältnissen unterliegen dem Nachteil, daß sie spröde sind, bei schockartiger Belastung (Stoß oder Fall) Spannungsrisse oder Bruchstellen bekommen oder sich bei Krafteinwirkung irreversibel verformen.

In neueren Veröffentlichungen des Standes der Technik werden thermogeformte wasserlösliche Behälter für Agrochemikalien wie Pflanzenschutzmittel offenbart: In der **WO92/17382** wird ein nicht-planarer Bogen aus wasserdispergierbarem Material befüllt und mit einem "Deckel" aus wasserdispergierbarem Material durch eine umlaufende Siegelnaht aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material verschlossen.

Die **WO01/36290** offenbart spritzgegossene Hohlkörper aus wasserlöslichen Polymeren für Wasch- oder Reinigungsmittel, Arzneimittel oder Düngemittel und Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, welche in solchen Hohlkörpern enthalten sind. Allerdings sind die hier offenbarten "container" nicht flexibel, sondern starr ("rigid") und mit den vorstehend beschriebenen Nachteilen behaftet.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Angebotsform für Zubereitungen aller Art, insbesondere für Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, die dem Verbraucher den lästigen Dosiervorgang erspart, aber frei von den vorstehend genannten Nachteilen ist.

Es wurde nun gefunden, daß sich vorteilhafte Zubereitungen konfektionieren lassen, wenn die Umhüllung bestimmte mechanische Eigenschaften aufweist, die von denen von Folien oder starren Behältern deutlich abweicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein portioniertes Mittel, umfassend eine Zubereitung, welche von einer Umhüllung umgeben ist; wobei die unbefüllte Umhüllung durch eine Kraft $F_1 > 0 \text{ N}$ und $\leq 500 \text{ N}$ längs eines Weges s_1 verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung ihrer ursprünglichen Form zurückkehrt und/oder nach Wegfall der Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v > 0 \text{ mm/min}$ und $\leq 1000 \text{ mm/min}$ aufweist.

Wie bereits vorstehend erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Portionen insbesondere als Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, so daß bevorzugte in den

Umhüllungen enthaltene Zubereitungen wasch-, spül- oder reinigungsaktive Zubereitungen sind.

Die unbefüllte Umhüllung der erfindungsgemäßen portionierten Mittel läßt sich durch Krafteinwirkung zumindest teilweise reversibel verformen und weist nach Wegfall der Krafteinwirkung eine bestimmte Rückstellgeschwindigkeit auf. Hohe Rückstellgeschwindigkeiten (beispielsweise $> 2000 \text{ mm/min}$) werden dabei von starren Körpern erreicht, die in die Ausgangsform "zurückspringen", sofern sie nicht im eingedrückten Zustand verbleiben. Dieses Verhalten des "Zurückspringens" ist unerwünscht, da auf diese Weise Spannungsrisse in der Umhüllung entstehen können, die Produktaustritt ermöglichen. Es ist also einerseits erforderlich, eine geringe Rückstellgeschwindigkeit der Umhüllung sicherzustellen, andererseits soll die Umhüllung sich verformen lassen, ohne dabei zu brechen oder Risse zu bekommen.

Die Kraft F_1 ist von der Eindringtiefe abhängig, da die Umhüllung dem eindringenden Körper zunehmende Widerstand entgegensetzt. Zunächst kommt es für die vorliegende Erfindung nur darauf an, daß sich bei einer Kraft von 500 N oder weniger die Umhüllung überhaupt verformen läßt. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die Angaben zu Kräften auf Eindringtiefen eines Rundstabes mit 8 mm Durchmesser von 10, vorzugsweise 15, besonders bevorzugt 20 und insbesondere 22 mm.

Wenn die Wegstrecke s_1 definiert ist, läßt sich nicht nur die Kraft, sondern auch die Verformungsarbeit exakt bestimmen. Bei den einer Krafteinwirkung durch einen Rundstab mit 8 mm Durchmesser und einer Eindringtiefe von $S_1 = 22 \text{ mm}$ liegt die Verformungsarbeit bei den erfindungsgemäßen flexiblen, ungefüllten Hohlkörpern deutlich unter den Werten von vergleichbaren starren ungefüllten Körpern, bei denen eine Verformungsarbeiten von wenigstens 5 Nm geleistet werden muß.

Wie vorstehend erwähnt, sollen sich die erfindungsgemäßen Umhüllungen mindestens teilweise reversibel verformen lassen (bei irreversibler Verformung wäre keine Rückstellgeschwindigkeit meßbar). In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verformung vollständig reversibel, d.h. es sind erfindungsgemäße

portionierte Mittel bevorzugt, bei denen die unbefüllte Umhüllung nach Wegfall der Krafteinwirkung in ihre ursprüngliche Form zurückkehrt.

Vorzugsweise läßt sich die unbefüllte Umhüllung schon durch geringere Kräfte reversibel verformen. Hier sind erfindungsgemäße portionierte Mittel bevorzugt, bei denen die unbefüllte Umhüllung durch eine Kraft $F_2 \leq 100$ N, vorzugsweise durch eine Kraft $F_3 \leq 60$ N, besonders bevorzugt durch eine Kraft $F_4 \leq 40$ N und insbesondere durch eine Kraft $F_5 \leq 20$ N verformbar ist.

Die Rückstellgeschwindigkeit, mit der sich die unbefüllte Umhüllung nach Wegfall der Krafteinwirkung wieder ihrer ursprünglichen Form nähert, liegt vorzugsweise ebenfalls niedriger. Besonders bevorzugte portionierte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die unbefüllte Umhüllung nach Wegfall der Krafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v \leq 500$ mm/min, vorzugsweise $v \leq 100$ mm/min, besonders bevorzugt $v \leq 50$ mm/min, weiter bevorzugt $v \leq 10$ mm/min und insbesondere $v \leq 1$ mm/min aufweist.

Wenn die Wegstrecke s_1 definiert ist, läßt sich nicht nur die Kraft, sondern auch die Verformungsarbeit exakt bestimmen. Bei einer Krafteinwirkung durch einen Rundstab mit 8 mm Durchmesser und einer Eindringtiefe von 22 mm liegt die Verformungsarbeit bei unbefüllten Umhüllungen erfindungsgemäßer portionierter Mittel unterhalb bestimmter Werte. Während starre Körper Verformungsarbeiten von minimal 5 bis 6 Nm erfordern, sind erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen für die Verformung der unbefüllten Umhüllung eine Verformungsarbeit $w \leq 5$ Nm, vorzugsweise $w \leq 1$ Nm, besonders bevorzugt $w \leq 0,5$ Nm, weiter bevorzugt $w \leq 0,3$ Nm und insbesondere $w \leq 0,25$ Nm erforderlich ist.

Die unbefüllte Umhüllung läßt sich vorzugsweise "umkrempeln", d.h. sie ist in der Weise durchstülplibar, daß die ursprüngliche Innenseite zur Außenseite wird und vice versa. Diese Flexibilität führt zu der im Vergleich zu starren Formkörpern besonders erhöhten Resistenz gegen Leckagen bei Druckbeanspruchung (Vermeidung von Spannungsrissen oder Bruch).

Völlig analog lassen sich Angaben zu den befüllten Umhüllungen (= dem Mittel, umfassend die Befüllung und die Umhüllung) machen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, umfassend eine Zubereitung, welche von einer Umhüllung umgeben ist; wobei das Mittel (= die befüllte Umhüllung)

- durch eine Kraft $F_1 > 0 \text{ N}$ und $\leq 500 \text{ N}$, vorzugsweise durch eine Kraft $F_2 \leq 100 \text{ N}$, besonders bevorzugt durch eine Kraft $F_3 \leq 60 \text{ N}$ und insbesondere durch eine Kraft $F_4 \leq 20 \text{ N}$ verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung ihrer ursprünglichen Form zurückkehrt und/oder
- nach Wegfall der Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v > 0 \text{ mm/min}$ und $\leq 1000 \text{ mm/min}$ aufweist.

Auch zur Rückstellgeschwindigkeit lassen sich analoge Angaben für die befüllten Umhüllungen machen. Erfindungsgemäße portionierte Mittel, bei denen das Mittel (= die befüllte Umhüllung) nach Wegfall der Krafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v \leq 500 \text{ mm/min}$, vorzugsweise $v \leq 100 \text{ mm/min}$, besonders bevorzugt $v \leq 50 \text{ mm/min}$, weiter bevorzugt $v \leq 10 \text{ mm/min}$ und insbesondere $v \leq 1 \text{ mm/min}$ aufweist, sind dabei bevorzugt.

In Anlehnung an die vorstehende genannten Meßbedingungen (Rundstab mit Durchmesser von 8 mm, Eindringtiefe 22 mm) sind erfindungsgemäße portioniertes Mittel bevorzugt, bei denen für die Verformung des Mittels (= der befüllten Umhüllung) eine Verformungsarbeit $w \leq 5,0 \text{ Nm}$, vorzugsweise $w \leq 2,5 \text{ Nm}$, besonders bevorzugt $w \leq 1,0 \text{ Nm}$, weiter bevorzugt $w \leq 0,75 \text{ Nm}$ und insbesondere $w \leq 0,5 \text{ Nm}$ erforderlich ist.

Eine weitere Größe zur Charakterisierung besonders bevorzugter erfindungsgemäßer portionierter Mittel ist der Stauchwiderstand. Dieser läßt sich in Form eines Kraft-Weg-Diagramms mit handelsüblichen Tablettenprüfgeräten bestimmen. Für die Belange der vorliegenden Erfindung wurde eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick Typ 1425 verwendet.

Die Bestimmung des Stauchwiderstandes erfolgt gemäß DIN 55526 Teil 1 dadurch, daß das Kunststoffbehältnis aufrecht stehend zwischen die Platten einer Druckprüfeinrichtung

gestellt und gestaucht wird, wobei die Druckkraft und der Plattenweg solange aufgezeichnet werden, bis der geforderte Stauchwiderstand und Plattenweg erreicht werden oder durch kritische Verformung bzw. Undichtwerden des Behältnisses ein Versagen eintritt.

Die Druckpresse wurde auf eine Stauchgeschwindigkeit von 10 mm/min eingestellt. Danach wurde der Prüfvorgang gestartet. Die bei einer Eindringtiefe von 22 mm auf die Portion ausgeübte Kraft [N] wurde auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt. Die Stauchfestigkeit wird in N angegeben. Hier sind erfindungsgemäße portionierte Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Stauchwiderstand F_{\max} des Mittels (= der befüllten Umhüllung) 20 bis 2000 N, vorzugsweise 50 bis 1000 N, besonders bevorzugt 75 bis 600 N, weiter bevorzugt 100 bis 500 N und insbesondere 150 bis 400 N beträgt.

Die erfindungsgemäßen Mittel, zeichnen sich, wie vorstehend beschreiben, durch eine erhöhte Flexibilität im Vergleich zu steifen, starren Hohlkörpern aus. Die Flexibilität und Elastizität drückt sich insbesondere in der Möglichkeit der reproduzierenden Mehrfachbestimmung bei den beschriebenen mechanischen Tests, insbesondere bei der Bestimmung der Rückstellgeschwindigkeit, aus.

Bevorzugt im Rahmen der Erfindung ist daher, daß die befüllte und/oder unbefüllte Umhüllung bei n-facher, mit $n \geq 2$, beispielsweise 3 oder 4, bevorzugt 8, 10, 15 oder 20, Wiederholung der jeweiligen Messung der Rückstellgeschwindigkeit, der Verformungsarbeit oder des Stauchwiderstands an einem zu prüfenden Individuum eine prozentuale Standardabweichung, bezogen auf den mittleren Meßwert, von weniger als 100 %, vorzugsweise weniger als 50 %, weiter bevorzugt weniger als 40 %, besonders bevorzugt weniger als 30 %, insbesondere weniger als 20 %, insbesondere bevorzugt weniger als 10 %, äußerst bevorzugt weniger als 8 %, beispielsweise weniger als 5 %, vorteilhafterweise weniger als 3 %, beispielsweise weniger als 2 % und extrem bevorzugt weniger als 1 % aufweist.

Die erfindungsgemäßen Mittel können universell für alle Zusammensetzungen, die sich in wasserlöslichen Umhüllungen verpacken lassen, konfektioniert werden. Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Herstellung von Portionen aus Agrochemikalien (Dünge- und Pflanzenschutzmittel usw.), Nahrungsmitteln ("abbaubare" Getränkeverpackung, verpackte Nahrungs- und Nahrungszusatzstoffe usw.),

Tierfuttermittel, Pharmazeutika, Farb- und Duftstoffen, Klebstoffen, Kosmetika, oder andere industrielle Gebiete.

Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mittel die Zusammensetzung eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels auf. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf diese besonders bevorzugte Angebotsform der vorliegenden Erfindung, gilt aber völlig analog auch für andere industrielle Anwendungsgebiete.

Die Umhüllung der erfindungsgemäßen portionierten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel ist flexibel, aber dennoch formstabil. Unter dem Begriff "formstabile Umhüllung" wird erfindungsgemäß verstanden, daß die die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen enthaltenden Formkörper eine Eigen-Formstabilität aufweisen, die sie befähigt, unter üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher eine gegen Bruch und/oder Druck stabile, nicht zusammenfallende Struktur zu haben, die sich auch unter den genannten Bedingungen über längere Zeit nicht verändert.

Die Druckbeständigkeit der formstabilen Umhüllung gemäß der Erfindung wird in der Weise gemessen, daß unbefüllte und gegebenenfalls mit Kompartimentierungseinrichtungen versehene Umhüllungen mit Folien oder Deckeln verschlossen werden und an diese Hohlkörper bei Raumtemperatur ein innen anliegendes, stetig steigendes Vakuum angelegt wird, bis der Hohlkörper zu kollabieren beginnt. Die Eigen-Formstabilität der Hohlkörper sollte besonders bevorzugt so sein, daß bei derartigen Vakuum-Kollaps-Tests unbefüllter und gegebenenfalls mit Kompartimentierungseinrichtungen versehener Hohlkörper ein Kollabieren nicht vor Erreichen eines Vakuums von 900 mbar, vorzugsweise von 750 mbar und insbesondere von 500 mbar beginnt. Insofern unterscheiden sich die erfindungsgemäß verwendeten Hohlkörper grundlegend von Folien oder sogenannten "pouches", wie sie zur Bereitstellung von Waschmitteln, Reinigungsmitteln oder Spülmitteln ebenfalls verwendet werden. Diese Kollabieren bereits bei einem Druck, der nur geringfügig unter dem Atmosphärendruck liegt. In ähnlicher Weise unterscheiden sich die erfindungsgemäßen formstabilen Hohlkörper jedoch auch von (nachträglich auf Formkörper aufgetragenen) Coatings: Die erfindungsgemäßen Hohlkörper stellen eine eigenständige, selbst-tragende Umhüllung dar, die im Regelfall bereits vor der Befüllung mit einer oder mehreren waschaktiven,

spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) existiert und anschließend befüllt wird. Im Gegensatz dazu werden Coatings auf bereits existierende Formkörper (z. B. Preßkörper, Granulate, Extrudate usw.) aufgebracht und dann getrocknet bzw. ausgehärtet; sie bilden erst danach eine den Formkörper umgebende Umhüllung.

In bevorzugten erfindungsgemäßen portionierten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln weisen die Umhüllungen eine Stabilität auf, bei der ein Kollabieren nicht vor Erreichen eines Vakuums von 250 mbar, vorzugsweise von 100 mbar und insbesondere von 20 mbar beginnt.

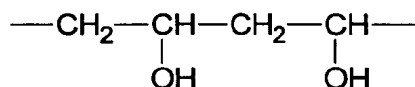
Bevorzugte erfindungsgemäße portioniert Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der Umhüllung 100 bis 5000 µm, vorzugsweise 200 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 300 bis 2000 µm und insbesondere 500 bis 1500 µm beträgt.

Der Einsatz von Polymeren als Material für die Umhüllung, welche bei der Verarbeitungstemperatur einen Fließindex (MFI) unterhalb von 120, vorzugsweise unterhalb von 50 und insbesondere unterhalb von 30 aufweisen, ist bevorzugt. Die o.g. MFI-Werte werden bei einer Auflast von 2,16 bzw 10 kg ermittelt und gelten vorzugsweise für beide Auflasten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders zum Spritzguß geeignete Polyvinylalkohol-Typen sind niedrigviskos und besitzen beispielsweise MFI-Werte von 26-30 (bei 190°C, 2,16 kg Auflast, PVA Texas Polymers, Vinex 2019). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders zum Blasformen geeignete Polyvinylalkohol-Typen sind mittel- bis hochviskos und besitzen beispielsweise MFI-Werte von 6-8 (bei 230°C, 2,16 kg Auflast, PVA Texas Polymers, Vinex 2034/2144) bzw. 9-11 (bei 190°C, 10 kg Auflast, PVA Texas Polymers, Vinex 5030).

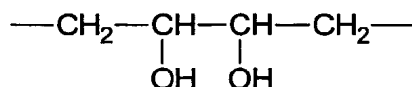
Als Materialien für die Umhüllung bieten sich insbesondere Polymere an, wobei erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt sind, bei denen die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Polymere als Material für die Umhüllung. Hierbei haben sich erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bewährt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon (PVP), insbesondere Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht von 2.500 bis 750.000 g/mol, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, Polyacrylamid, insbesondere Polyacrylamid mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 5.000.000 g/mol, Polyethyloxazolin und Polymethyloxazolin mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 100.000 g/mol und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als Materialien für die Umhüllung besonders bevorzugt. "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Umhüllung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt sind, bei denen die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der wasserlösliche Thermoplast, vorzugsweise der Polyvinylalkohol, eine enge Verteilung des Molekulargewichts auf, vorzugsweise mit einem Verteilungsquotienten von ungefähr $d_{10}/d_{90} \leq 0,66$.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® ex Clariant (aufgegangen in die Kuraray Specialities Europe KSE). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie insbesondere Blends respektive Compounds wie L648, L734, Mowiflex LPTC 221 ex Clariant/KSE sowie die Compounds der Firma Texas Polymers wie beispielsweise Vinex 2034.

Weitere als Material für die Hohlkörper besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

Weitere zur Herstellung der Umhüllung geeignete Polymere sind Acrylsäure-haltige Polymere, wie z. B. Copolymere, Terpolymere oder Tetrapolymere, die mindestens 20 % Acrylsäure enthalten und ein Molekulargewicht von 5.000 bis 500.000 g/mol besitzen; als Comonomere sind besonders bevorzugt Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Methylacrylat, Hydroxy-ethylacrylat, Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, und Salze der Acrylsäure wie Natriumacrylat, Methacrylsäure und deren Salze und deren Ester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Trimethylammoniummethylmethacrylatchlorid (TMAEMC), Methacrylat-amidopropyl-trimethylammoniumchlorid (MAPTAC). Weitere Monomere wie Acrylamid,

Styrol, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyrrolidon sind ebenfalls mit Vorteil verwendbar.

Polyalkylenoxide, bevorzugt Polyethylenoxide mit Molekulargewichten von 600 bis 100.000 g/mol und deren durch Pfropfcopolymerisation mit Monomeren wie Vinylacetat, Acrylsäure und deren Salzen und deren Estern, Methacrylsäure und deren Salzen und deren Estern, Acrylamid, Styrol, Styrolsulfonat und Vinylpyrrolidon modifizierte Derivate (Beispiel: Poly-(ethylenglykol – graft – vinylacetat) sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umhüllungen ebenfalls besonders geeignet. Der Polyglykol-Anteil sollte 5 bis 100 Gew.-% betragen, der Pfropfanteil sollte 0 bis 95 Gew.-% betragen; letzterer kann aus einem oder aus mehreren Monomeren bestehen. Besonders bevorzugt ist ein Pfropfanteil von 5 bis 70 Gew.-%; dabei sinkt die Wasserlöslichkeit mit dem Pfropfanteil.

Weitere bevorzugt eingesetzte Polymere sind Polystyrolsulfonate und deren Copolymere mit Comonomeren wie Ethyl-(meth-)acrylat, Methyl(meth-)acrylat, Hydroxyethyl(meth-)acrylat, Ethylhexyl(meth-)acrylat, Butyl(meth-)acrylat und den Salzen der (Meth-) Acrylsäure wie Natrium-(meth-)acrylat, Acrylamid, Styrol, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyrrolidon; der Comonomer-Gehalt sollte 0 bis 80 Mol-% betragen, und das Molekulargewicht sollte im Bereich von 5.000 bis 500.000 g/mol liegen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umhüllungen eignen sich auch Polyurethane, insbesondere die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten (z. B. TMXDI) mit Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen des Molekulargewichts 200 bis 35.000, oder mit anderen difunktionellen Alkoholen zu Produkten mit Molekulargewichten von 2.000 bis 100.000 g/mol.

Polyester mit Molekulargewichten von 4.000 bis 100.000 g/mol, basierend auf Dicarbonsäuren (z. B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Sulfoisophthalsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Sulfobernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure usw.) und Diolen (z. B. Polyethylenglykole, beispielsweise mit Molekulargewichten von 200 bis 35.000 g/mol) werden ebenso mit Vorteil für die Herstellung erfindungsgemäßer Umhüllungen eingesetzt, wie Celluloseether/ester, z. B.

Celluloseacetate, Cellulosebutyrate, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose oder Polyvinylmethylether mit Molekulargewichten von 5.000 bis 500.000 g/mol.

Weitere zur Herstellung der zuvor beschriebenen Umhüllungen geeignete Polymere sind schließlich die Pfropfpolymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von Vinylestern von aliphatischen C1-C24-Carbonsäuren in Gegenwart von Polyethern eines mittleren Molekulargewichts von mindestens 300 (Zahlenmittel), beispielsweise durch die radikalische Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Polyethylenglycolen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 100000, vorzugsweise einem Molekulargewicht von 1000 bis 50000, und Hydrolyse von 20 bis 100 mol-% der Vinylacetateinheiten der Pfropfpolymere.

Die Umhüllungen der erfindungsgemäßen portionierten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel können nach gängigen Verfahren der Thermoumformung von Polymeren hergestellt werden, wobei das Tiefziehen, sogenannte rotary-die-Verfahren, das Blasformen (Blasextrudieren) und das Spritzgießen besondere Bedeutung besitzen. Die nachfolgenden Ausführungen heben auf die besonders bevorzugte Herstellung durch Spritzgußverfahren ab, gelten aber mutatis mutandis auch für die anderen aus dem Stand der Technik bekannten Thermoformverfahren.

Zur Erleichterung des Spritzgußvorgangs (also ihrer Herstellung) können die Hohlkörper Plastifizierungsmittel enthalten. Dies kann insbesondere dann von Vorteil sein, wenn als Material für die Hohlkörper Polyvinylalkohol oder partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat gewählt wurden. Der Anteil der Plastifizierungsmittel (bezogen auf das Polymer) beträgt üblicherweise bis zu 15 Gew.-%, wobei Werte zwischen 5 und 10 Gew.-% bevorzugt sind. Als Plastifizierungsmittel haben sich insbesondere Glycerin, Triethanolamin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylen- oder Dipropylenglycol, Diethanolamin und Methyl-diethanolamin bewährt.

Neben den Plastifizierungsmitteln sind Entformungszusätze wichtige Hilfsstoffe, die in den Spritzgußmassen eingesetzt werden können. Aus den Gruppen der Fettstoffe und der feinteiligen Stoffe haben sich dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Stearinsäure und/oder Stearate sowie pyrogene Kieselsäuren (Aerosil®)

sowie Talkum bewährt. Der Anteil der Entformungszusätze (bezogen auf das Polymer) beträgt üblicherweise bis zu 5 Gew.-%, wobei Werte zwischen 0,5 und 2,5 Gew.-% bevorzugt sind.

Weitere als Entformungszusätze einsetzbare Substanzen stammen insbesondere aus der Gruppe der Fettstoffe. Unter Fettstoffen werden im Rahmen dieser Anmeldung bei Normaltemperatur (20 °C) flüssige bis feste Stoffe aus der Gruppe der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäurederivate, insbesondere der Fettsäureester, verstanden. Umsetzungsprodukte von Fettalkoholen mit Alkylenoxiden zählen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung zu den Tensiden (siehe oben) und sind keine Fettstoffe im Sinne der Erfindung. Als Fettstoffe lassen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fettalkohole und Fettalkoholgemische, Fettsäuren und Fettsäuregemische, Fettsäureester mit Alkanolen bzw. Diolen bzw. Polyolen, Fettsäureamide, Fettamine usw. einsetzen.

Als Fettalkohole werden beispielsweise die aus nativen fetten und Ölen zugänglichen Alkohole 1-Hexanol (Capronalkohol), 1-Heptanol (Önanthalkohol), 1-Octanol (Caprylalkohol), 1-Nonanol (Pelargonalkohol), 1-Decanol (Caprinalalkohol), 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol (Laurylalkohol), 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol (Myristylalkohol), 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol (Cetylalkohol), 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol (Stearylalkohol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol), 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol) sowie Mischungen dieser Alkohole eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Guerbetalkohole und Oxoalkohole, beispielsweise C₁₃₋₁₅-Oxoalkohole oder Mischungen aus C₁₂₋₁₈-Alkoholen mit C₁₂₋₁₄-Alkoholen problemlos als Fettstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können aber auch Alkoholgemische eingesetzt werden, beispielsweise solche wie die durch Ethylenpolymerisation nach Ziegler hergestellten C₁₆₋₁₈-Alkohole. Spezielle Beispiele für Alkohole, die als Komponente b) eingesetzt werden können, sind die bereits obengenannten Alkohole sowie Laurylalkohol, Palmityl- und Stearylalkohol und Mischungen derselben.

Bevorzugte Entformungszusätze sind dabei C₁₀₋₃₀-Fettalkohole, vorzugsweise C₁₂₋₂₄-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung von 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, 9-cis-Octadecen-1-ol, all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol, 1-Docosanol und deren Mischungen.

Als Entformungszusatz lassen sich auch Fettsäuren einsetzen. Diese werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Fettstoff einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Selbstverständlich sind auch Tridecansäure, Pentadecansäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Erucasäure, Elaeostearinsäure und Arachidonsäure einsetzbar. Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettspaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C₁₈⁺, 1 Gew.-% C₁₈⁺), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-% C₁₀, 50 Gew.-% C₁₂, 15 Gew.-% C₁₄, 7 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 15 Gew.-% C₁₈⁺, 1 Gew.-% C₁₈⁺), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C₁₄, 26 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₆⁺, 2 Gew.-% C₁₇, 17 Gew.-% C₁₈, 44 Gew.-% C₁₈⁺, 3 Gew.-% C₁₈⁺, 1 Gew.-% C₁₈⁺), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 28 Gew.-%

C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 63 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 3 Gew.-% C₁₄, 5 Gew.-% C₁₆, 6 Gew.-% C₁₆, 1 Gew.-% C₁₇, 2 Gew.-% C₁₈, 70 Gew.-% C₁₈, 10 Gew.-% C₁₈, 0,5 Gew.-% C₁₈), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 2 Gew.-% C₁₄, 45 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 47 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 15 Gew.-% C₁₆, 5 Gew.-% C₁₈, 25 Gew.-% C₁₈, 45 Gew.-% C₁₈, 7 Gew.-% C₁₈).

Als Fettsäureester lassen sich die Ester von Fettsäuren mit Alkanolen, Diolen oder Polyolen einsetzen, wobei Fettsäurepolyolester bevorzugt sind. Als Fettsäurepolyolester kommen Mono- bzw. Diester von Fettsäuren mit bestimmten Polyolen in Betracht. Die Fettsäuren, die mit den Polyolen verestert werden, sind vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, wobei bevorzugt die technisch anfallenden Gemische der Fettsäuren verwendet werden, beispielsweise die von Kokos-, Palmkern- oder Talgfett abgeleiteten Säuregemische. Insbesondere Säuren oder Gemische von Säuren mit 16 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Talgfettsäure sind zur Veresterung mit den mehrwertigen Alkoholen geeignet. Als Polyole, die mit den vorstehend genannten Fettsäuren verestert werden, kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Sorbitol, Trimethylolpropan, Neopentylglycol, Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Glycerin und Polyglycerine in Betracht.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sehen vor, daß als Polyol, das mit Fettsäure(n) verestert wird, Glycerin verwendet wird. Demzufolge sind als Entformungszusätze Fettstoffe aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäureglyceride bevorzugt. Besonders bevorzugte Entformungszusätze sind Fettstoffe aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäuremonoglyceride. Beispiele für solche bevorzugt eingesetzten Fettstoffe sind Glycerin-monostearinsäureester bzw. Glycerin-monopalmitinsäureester.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Spritzgußmassen zu verhindern, können diese Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Blasextrusionsverfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Umhüllungen.

Werden die erfindungsgemäßen Umhüllungen durch Blasextrusion hergestellt, so können je nach Verfahrensführung und Verfahrensbedingungen bei den erfindungsgemäßen Verfahren Blasformrückstände anfallen, die, je nach Form und Ausgestaltung der ein- oder mehrstückig ausgebildeten Blasformkörper, unterschiedlich hoch ausfallen können. Bei den Blasformrückständen handelt es sich in der Regel um Reste des Vorformlings, die nicht zur Blasformung des Hohlkörpers verwandt wurden und durch das Verschließen des blasgeformten Hohlkörpers und/oder Ausstanzen und/oder Ausschneiden der Blasformkörper von dem Vorformling getrennt wurden. Es wurde gefunden, daß sich die Blasformrückstände wiederverwerten lassen und sich dem Prozess zur Herstellung der Blasformkörper wieder zuführen lassen.

Derartige Blasformrückstände werden vorzugsweise recycelt und somit dem ursprünglichen Verfahren wieder zugeführt. Die aus wasserlöslichen polymeren Thermoplasten bestehenden Blasformrückstände werden aufgefangen, gegebenenfalls gesammelt, und dem ursprünglichen Blasformverfahren zugefügt. Die Blasformrückstände können je nach Verfahrensbedingung vor ihrer Rückführung in den Herstellprozeß der Blasformkörper mit zusätzlichen Komponenten, beispielsweise solchen, die der ursprünglichen Blasformmasse durch die thermische Behandlung verlorengegangen sind und nun der Polymermasse der Blasformrückstände fehlen, beaufschlagt werden. Zusätzliche Aufschlagskomponenten sind beispielsweise Wasser oder Weichmacherkomponenten. Vorzugsweise werden die gegebenenfalls zusätzlich beaufschlagten Blasformrückstände mit der ursprünglich eingesetzten Blasformmasse, vorzugsweise mit dem frischen Polymer(compound)granulat noch vor dem Aufschmelzen, vermischt und anschließend dem Verfahren zugeführt. Dabei kann es besonders bevorzugt sein, im kontinuierlichen Betrieb ein stationäres Mischungsverhältnis von frischem zu recyceltem Granulat entsprechend dem auftretenden Recyclatrücklauf einzustellen. Es kann aber auch bevorzugt sein, zwischen dem Betrieb mit unvermishtem, frischen Polymer(compound)granulat und dem mit gesammelten Recyclat in jeweiligen zeitlichen Intervallen umzuschalten.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Blasformrückstände vor ihrer Rückführung in das Verfahren zunächst zu zerkleinern. Geeignete Vorrichtungen für die Zerkleinerung von Polymerrückständen sind beispielsweise Schneidmühlen, wie sie von der Firma Pallmann, Zweibrücken, zu beziehen sind.

Der Transport der Blasformrückstände zur Zerkleinerungsstation und/oder zum Mischer, in dem gegebenenfalls zerkleinerte Blasformrückstände mit ursprünglicher Blasformmasse, welches beispielsweise in Form eines Polymergranulats oder – compounds vorliegt, gemischt werden, und/oder zum Extruder, mittels dessen aus Blasformrückstand und ursprünglicher Blasformmasse erneut Vorformlinge gebildet werden können, erfolgen über dem Fachmann geläufige Vorrichtungen, vorzugsweise über Transportbänder, Transportschnecken oder durch pneumatisch betriebene Rohrsysteme.

Die oben anhand des Blasextrusionsverfahrens ausgeführte Beschreibung zum Recyclieren von polymerem Produktionsabfall soll jedoch nicht auf dieses im Sinne der Erfindung neben dem Spritzgußverfahren weiterhin besonders bevorzugte Herstellverfahren für erfindungsgemäße Umhüllungen beschränkt sein, sondern ist sinngemäß auch auf die Rückführung von Rückständen und/oder Ausschußware weiterer Herstellverfahren zu beziehen, wie beispielhaft auf alle thermoformenden Verfahren, insbesondere das Tiefziehen, mit wasserlöslichen Folien.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Herstellverfahren, vorzugsweise, jedoch nicht beschränkt auf, Blasextrusion und/oder Spritzguß und/oder Thermoformverfahren, folgt im Anschluß an das flüssigkeitsdichte Verschließen des Hohlkörpers ein zusätzlicher Detektionsschritt auf Leckagen. Insbesondere bei der industriellen Anwendung mit einem hohen Produktdurchsatz ist es von Vorteil, die befüllten Hohlkörper direkt nach ihrer Produktion auf Leckagen hin zu überprüfen, um die Kontamination von weiteren befüllten Hohlkörpern, die sich gegebenenfalls in derselben Umverpackung wie der beschädigte Hohlkörper befinden, zu vermeiden und die Qualitätssicherung zu gewährleisten. Eine rein visuelle Beurteilung der hergestellten Hohlkörper ist zwar prinzipiell möglich, bietet jedoch aus ökonomischer Sicht, insbesondere bei der industriellen Produktion mit hohem Produktdurchsatz, wenig Vorteile, da sehr arbeitsintensiv. Als besonders vorteilhaft haben sich elektronische Detektionssysteme für Leckagen herausgestellt. Ein besonders geeignetes Detektionssystem zur Bestimmung von Leckagen in, insbesondere mit Flüssigkeiten, gefüllten, besonders bevorzugt blasgeformten, Hohlkörpern ist der von der Firma Rommelag vertriebene Hochspannungsleckagedetektor (HVLD-Detektor; high voltage leak detector). Die Detektionsmethode beruht auf der elektrischen Leitfähigkeit des Befüllgutes, das von einem nicht oder nur schwach leitenden Polymeren umhüllt ist. Ist eine Leckage vorhanden, so fließt der Entladungsstrom durch die Leckageöffnung in den

Hohlkörper hinein und die Detektion dieses Stroms führt zum Ausstoß des beschädigten, befüllten Hohlkörpers. Geeignete Detektoren sind beispielsweise der HVLD 923 und HVLD 924 ex Rommelag.

Ein kritischer Punkt im Zusammenhang mit thermoplastischen Herstellverfahren, vorzugsweise, jedoch nicht beschränkt auf, Blasextrusion und/oder Spritzguß, ist bei der Verarbeitung wasserlöslicher Polymere, insbesondere von Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat oder teilhydrolysiertem Polyvinylacetat, das Schmelzen und das damit verbundene Einbringen von mechanischer und thermischer Energie in das zu verarbeitende Polymermaterial. Der Schmelzvorgang der Polymermaterialien findet dabei nicht an einem definierten Schmelzpunkt, sondern über einen längeren Schmelzbereich hinweg statt. Je nach Polymer und kristallinen Eigenschaften des Polymers kann die Obergrenze des Schmelzbereichs derart hoch sein, daß die Kristalle sich nur schwer in einem Extruder schmelzen lassen, da nicht geschmolzene Kristallite vermutlich einen Partikelstrom bilden. Das Auftreten von Kristallen in den Polymerschmelzen kann bei der Verarbeitung solcher Polymere zu Fehlstellen, beziehungsweise Stippen in den Behälterwänden führen. Ein erhöhter Eintrag thermischer Energie während des Extrusionsverfahrens, um die in der Schmelze verbleibenden Kristalle vollständig aufzuschmelzen, kann leicht zur Bildung eines sich zersetzenden oder vernetzenden Materials führen, wobei das Material dann Stippen aufweist, die der Struktur der Stippen ähnlich ist, die kristallinen Ursprungs sind, wobei jedoch der einzige Unterschied das Vorhandensein einer chemischen Bindung anstelle einer physikalischen Bindung ist. Eine erhöhte Vernetzung des Polymermaterials führt zu einer erheblichen Veränderung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere kann dies zu einer Veränderung der Elastizität des Polymermaterials im Endprodukt oder zu einer schlechteren Wasserlöslichkeit führen. Die Verwendung externer Weichmacher kann zu einer Behebung des beschriebenen Problems beitragen, jedoch ist auch der Einsatz solcher Plastifizierungsmittel in ihrer Einsatzmenge limitiert. Ein erhöhter Einsatz von Weichmacherkomponenten kann beispielsweise zur Klebrigkeit der hergestellten Gegenstände, die wiederum dann einen geringeren oder keinen kommerziellen Wert haben, führen.

Zur Lösung des Problems wird in einem vorteilhaften Verfahren das Polymer derart aufgeschmolzen, daß ein übermäßiger Eintrag von Energie vermieden wird, der zur Zersetzung des Materials führen würde. Vorteilhaft ist insbesondere der Eintrag sowohl thermischer als auch mechanischer Energie. Der zusätzliche Eintrag mechanischer

Energie führt dazu, daß die Bereiche der Kristallinität einer Scherung unterzogen werden, wobei gleichzeitig diese Scher-Energie abgeführt werden kann oder der Eintrag thermischer Energie verringert wird, um zu verhindern, daß die Schmelztemperatur die Zersetzungs-Temperatur übersteigt. Die zusätzliche Energie, die für die Durchführung der Scherung zugeführt wird, geht durch die Schmelze hindurch, wobei die Kristallinität beseitigt wird, und wird in einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform durch Kühlen der Schmelze abgeführt, beispielsweise durch einen Kühlmantel des Extruders.

Die Anforderungen an den Extruder in einer bevorzugten Ausführungsform sind insbesondere, daß er intensive Mischelemente aufweist, damit die erforderliche Scherenergie bereitgestellt werden kann.

Der Extruder kann gegebenenfalls den Überschuß der zugeführten Energie, der beim Erwärmen, Schmelzen oder Scheren des Polymeren erforderlich ist, abführen. Dieser Energie-Überschuß kann beispielsweise durch das Extruder-Gehäuse, die Extruder-Schnecke oder durch Verdampfen des Weichmachers beim Schritt der Entfernung der flüchtigen Bestandteile abgeführt werden.

In einem bevorzugten thermoplastischen Herstellverfahren, vorzugsweise, jedoch nicht beschränkt auf, Blasextrusion und/oder Spritzguß, wird der die Schmelze vermischende Extruder mit hoher Rotationsgeschwindigkeit der Schnecke, vorzugsweise oberhalb von 10 Umdrehungen pro Minute, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Umdrehungen pro Minute, insbesondere bevorzugt oberhalb von 70 Umdrehungen pro Minute, äußerst bevorzugt oberhalb von 150 Umdrehungen pro Minute, insbesondere oberhalb von 300 Umdrehungen pro Minute, beispielsweise 400, 500 oder 600 Umdrehungen pro Minute betrieben. Zusätzlich kann der Extruder mit einer Anzahl von intensiv knetenden Elementen in Reihe der Gestaltung der Schnecke betrieben werden, damit die erforderliche mechanische Energiezufuhr entsteht. Das Schneckengehäuse kann außerdem bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers betrieben werden, so daß es keine Nettoübertragung der Wärme aus dem Extruder gibt. Das Ergebnis ist ein hoher Grad der Zufuhr mechanischer Energie in das Polymer, der ausreichend ist, um Stippen oder kristalline Abschnitte der Polymerschmelze zu beseitigen, indem alle kristallinen Bereiche voneinander verschoben werden.

Ein hoher Eintrag kinetischer Energie in die Polymermasse hat sich als vorteilhaft herausgestellt. Insbesondere bevorzugt im Rahmen der Erfindung ist daher eine hohe scheinbare Wandschergeschwindigkeit. Die Schergeschwindigkeit wird üblicherweise als Winkelgeschwindigkeit $\omega(t)$ (Ableitung des Drehwinkels $\gamma(t)$ nach der Zeit t) angegeben und drückt dabei das Verhältnis der Geschwindigkeitsdifferenz δv (Delta v) zweier aneinander vorbeifließender Schichten zu deren Abstand δh (Delta h) senkrecht zur Strömungsrichtung aus. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Schergeschwindigkeit im Extruder und ggf. am Blaskopf oberhalb von 1 s^{-1} , vorzugsweise oberhalb von 2 s^{-1} , weiter bevorzugt oberhalb von 3 s^{-1} , insbesondere oberhalb von 5 s^{-1} , insbesondere bevorzugt oberhalb von 8 s^{-1} , weiter bevorzugt oberhalb von 10 s^{-1} , noch weiter bevorzugt oberhalb von 20 s^{-1} , weiter noch oberhalb von 40 s^{-1} , äußerst bevorzugt oberhalb von 60 s^{-1} , vorteilhafterweise oberhalb von 100 s^{-1} und besonders vorteilhaft oberhalb von 200 s^{-1} .

Gewöhnlicherweise liegen die Schergeschwindigkeiten an Düsenvorrichtungen, wie beispielsweise der Blasdüse und/oder der Spritzgußdüse, höher als an anderen Bauteilen des Extruders. Die Schergeschwindigkeit an Düsenvorrichtungen liegen oberhalb von oberhalb von 1 s^{-1} , vorzugsweise oberhalb von 2 s^{-1} , weiter bevorzugt oberhalb von 3 s^{-1} , insbesondere oberhalb von 5 s^{-1} , insbesondere bevorzugt oberhalb von 8 s^{-1} , weiter bevorzugt oberhalb von 10 s^{-1} , noch weiter bevorzugt oberhalb von 20 s^{-1} , weiter noch oberhalb von 40 s^{-1} , äußerst bevorzugt oberhalb von 60 s^{-1} , vorteilhafterweise oberhalb von 100 s^{-1} und besonders vorteilhaft oberhalb von 200 s^{-1} , beispielsweise oberhalb von 500 s^{-1} , 1000 s^{-1} , 2000 s^{-1} oder 4000 s^{-1} .

Besonders vorteilhaft ist eine geringe Verweilzeit des Polymermaterials im Extruder, um den Wärmeverlauf zu verringern. Geeignete Verweilzeiten liegen dabei unterhalb einer Stunde, vorzugsweise unterhalb von 30 Minuten, besonders bevorzugt unterhalb von 20 Minuten, äußerst bevorzugt unterhalb von 10 Minuten und insbesondere unterhalb von 5 Minuten.

Es ist insbesondere vorteilhaft, bei der Auslegung der Strömungsführung der thermoplastischen Schmelze in Extruder und ggf. am Blaskopf darauf zu achten, dass etwaige Totzonen der Strömung vermieden werden und idealerweise eine schmale Verweilzeitverteilungsbreite, besonders bevorzugt als Plug Flow, angestrebt werden. Diese Maßnahme soll verhindern, dass in einzelnen Bereichen auch nur Teilvolumina

des gesamt durchgesetzten Thermoplasten in Form von gestauter oder rückströmender Masse einer zu langen thermischen Belastung ausgesetzt sind mit den bekannten Nachteilen. Geeignete Maßnahmen können in einer geeigneten Extruderauslegung und/oder in kontinuierlich und/oder gerundet und/oder ohne Absatz erweiterten bzw. verjüngten Strömungskanal-Innenwänden- und Übergängen bestehen.

Es ist daher bevorzugt, daß die Extruderschnecken- und ggf. Schlauchkopfeinrichtungen im wesentlichen keine Totzonen aufweisen und/oder im wesentlichen keine Rückströmung auftritt.

Eine bevorzugte handelsübliche Vorrichtung ist der Doppelschnecken-Extruder von Werner und Pfleiderer, der ein gleichzeitig rotierender, voll ineinandergreifender Extruder ist. Die Schnecke ist segmentartig gestaltet, so daß auf mit Keil versehenen Schäften eine Anzahl unterschiedlicher Schneckenelemente angeordnet werden kann, wodurch der für die bestimmte Anwendung gewünschte Mischungsgrad erreicht wird. Die Schneckenelemente können entlang der Schnecke variieren, zwei Schnecken müssen jedoch zusammenpassen, damit vollständig ineinandergreifende Oberflächen erreicht werden. Allgemein ausgedrückt, gibt es zwei unterschiedliche Elementarten, Schneckenfördererlemente und knetende oder mischende Scheiben. Die Schneckenelemente können entweder eine vorwärts gerichtete oder negative Steigung aufweisen, wohingegen die knetenden Scheiben zusätzlich zur vorwärts gerichteten oder negativen Steigung eine neutrale Steigung aufweisen können. Die knetenden Scheiben bestehen aus gestaffelten elliptischen Scheiben, die versetzt sind, so daß eine insgesamt befördernde Steigung erreicht wird. Die Breite der Scheiben kann von einem Element zum anderen schwanken, bei einem Element sind die Scheiben jedoch gleichmäßig breit. Zusätzlich zur geänderten Steigung in den Knetblöcken können unterschiedliche Schneckenelemente unterschiedliche befördernde Steigungen aufweisen. Der Fachmann kann geeignete Schnecken zusammenstellen, damit der optimale Scherverlauf und die optimale Förderwirkung erreicht wird, die zum gewünschten Endprodukt führen.

Je breiter außerdem die knetende Scheibe ist, desto stärker ist die Scherung, die der Schmelze verliehen wird. Je schmaler der Schneckengang ist, desto mehr Scherung wird übertragen. All diese Faktoren kann der Fachmann miteinander kombinieren, so daß eine Schnecke gestaltet wird, die ohne thermische Zersetzung und der häufig damit

verbundenen Nachvernetzung des Produktes eine maximale Übertragung der Scherung erreicht.

Insbesondere für den Fall, daß gegebenenfalls anfallende Blasform-Rückstände oder polymerer Produktionsausschuß recycelt werden sollen, ist ein möglichst geringer thermisch bedingter Nachvernetzungsgrad wünschenswert. Da die Rückstände gegebenenfalls mehrfach den Extrusions-Schmelzprozeß durchlaufen müssen, hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft erwiesen, daß der Nachvernetzungsgrad des eingesetzten Polymers so gering ist, daß er bis zu zehn Mal recycelt werden kann. Der Nachvernetzungsgrad läßt sich anhand des durchschnittlichen Molekulargewichts des Polymers feststellen. Desto höher der durch Extrusion und Schmelze bedingte Nachvernetzungsgrad, desto höher ist auch die Zunahme des mittleren Molekulargewichts des Polymers. In einem bevorzugten Verfahren liegt die Erhöhung des mittleren Molekulargewichtes des wasserlöslichen polymeren Thermoplasten unterhalb von 15 %, vorzugsweise unterhalb von 10 %, besonders bevorzugt unterhalb von 8 %, äußerst bevorzugt unterhalb von 5 %, insbesondere unterhalb von 2 %, bei einmaligem Durchlauf des Extrusionsprozesses. Das mittlere Molekulargewicht der Polymere, insbesondere des teilhydrolysierten Polyvinylacetats, wurde mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Bei bevorzugten erfindungsgemäßen portionierten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln werden das Material für die Umhüllung, die Wandstärke und die Größe der Umhüllung so gewählt, daß sich die Umhüllung in unbewegtem Wasser von 20°C in weniger als 300 Sekunden, vorzugsweise in weniger als 60 Sekunden auflöst bzw. die Inhaltsstoffe der Füllung freisetzt. Dabei ist es nicht erforderlich, daß sich der gesamte Formkörper spontan auflöst. Vielmehr genügt es, wenn sich alle Bestandteile innerhalb des Anwendungszeitraums unter den Anwendungsbedingungen auflösen. Für übliche Wasch- oder Spülprozesse bedeutet dies Temperaturen von 20°C und darüber, mechanische Einwirkung sowie Zeiten von weniger als 200 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, insbesondere unter 20 Minuten. Die Freisetzung der Inhaltsstoffe mindestens eines Kompartiments sollte jedoch vorzugsweise in weniger als 300 Sekunden, insbesondere in weniger als 60 Sekunden erfolgen. Dies kann durch Einsatz von Desintegrationshilfsmitteln, durch die Versiegelung eines Kompartiments mit

einer dünnen, wasserlöslichen Folie, durch Auflösung einer Öffnung verschließenden "Stopfens" oder auf andere gängige Weise erfolgen.

Die erfindungsgemäßen portionierten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel lassen sich mit besonderem Vorteil realisieren, wenn der Anteil der wasserlöslichen Polymeren in der Umhüllung hoch ist. Vorzugsweise besteht die gesamte Umhüllung nur aus den wasserlöslichen Polymeren und gegebenenfalls Hilfsstoffen (siehe oben). Hier sind erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen die Umhüllung die genannten Polymere in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Umhüllung, enthält.

Die erfindungsgemäßen portionierten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel können als Waschmittel, als Reinigungsmittel oder als Spülmittel konfektioniert werden, je nachdem, welche Inhaltsstoffe von der Umhüllung umschlossen werden.. Neben Textilwaschmitteln lassen sich beispielsweise Reinigungsmittel für das maschinelle oder manuelle Geschirrspülen, Universal-Haushaltsreiniger, WC-Reiniger, Glasreiniger usw. herstellen. Je nach Anwendungszweck kann die Auswahl der Inhaltsstoffe in den Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen, die innerhalb der Umhüllung vorliegen unterschiedlich sein. Wichtige Inhaltsstoffe dieser Zusammensetzungen werden nachstehend beschrieben.

Die Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht bei Textilwaschmitteln Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelzusammensetzung liegt vorzugsweise unterhalb von 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und

durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder

ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

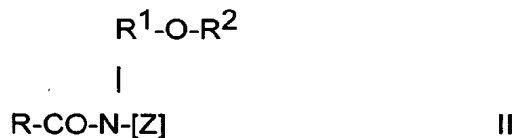
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel II,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8

Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Der Gehalt bevorzugter für die Textilwäsche geeigneter erfindungsgemäßer portionierter Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen an nichtionischen Tensiden beträgt 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% und insbesondere 9 bis 14 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

In maschinellen Geschirrspülmitteln werden vorzugsweise schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

Geeignete Niotenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole

und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

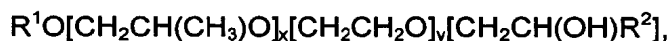
Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%

und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-

Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = \text{H}$) oder Propylenoxid- ($R^3 = \text{CH}_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



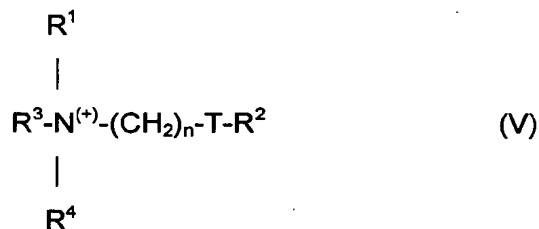
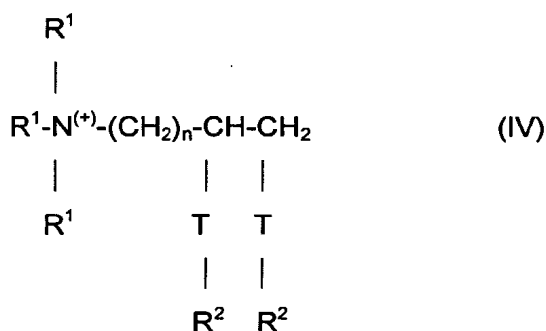
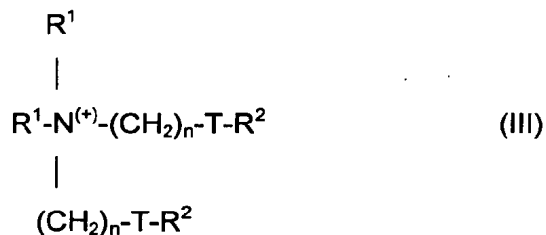
enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln III, IV oder V enthalten:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in

Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Der Gehalt bevorzugter erfindungsgemäßer Textilwaschmittel an anionischen Tensiden beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 22 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotupe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer,

Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind insbesondere Phosphate, Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Der Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist erfindungsgemäß möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen

Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ($(\text{KPO}_3)_x$)] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

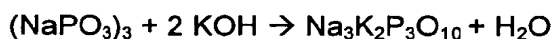
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und

verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% P_2O_5$, $25\% K_2O$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus

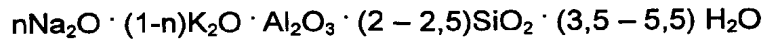
Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie

Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Weitere wichtige Gerüststoffe sind insbesondere die Carbonate, Citrate und Silikate. Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der

entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylen-triaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren - auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen

zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei

ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 500 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die

als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhydramin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen

bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes

der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-

3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwäßrige Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Flüssigwaschmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bevorzugt aber unter 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 3 Gew.-% eingesetzt werden.

Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 5 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte "Weißtöner") können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu

beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Werden die erfindungsgemäßen Mittel als Mittel für das maschinelle Geschirrspülen konfektioniert, so können weitere Inhaltsstoffe eingesetzt werden. An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Um glasklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg

Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind. Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptsächlichstebestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem Geschirr zu verhindern.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als "normale" Reiniger formuliert werden, welche zusammen mit handelsüblichen Ergänzungsmitteln (Klarspüler, Regeneriersalz) eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil kann aber mit den erfindungsgemäßen Produkten auf die zusätzliche Dosierung von Klarspülmitteln verzichtet werden. Diese sogenannten "2in1"-Produkte führen zu einer Vereinfachung der Handhabung und nehmen dem Verbraucher die Last der zusätzlichen Dosierung zweier unterschiedlicher Produkte (Reiniger und Klarspüler) ab.

Selbst beim Einsatz von "2in1"-Produkten sind zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen zwei Dosiervorgänge erforderlich, da nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden muß. Diese Wasserenthärtungssysteme bestehen aus Ionenaustauscherpolymeren, welche das der Maschine zulaufende Hartwasser enthärten und im Anschluß an das Spülprogramm durch eine Spülung mit Salzwasser regeneriert werden.

Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte "3in1"-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich

vereinen, bereitstellen. Hierzu sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten.

Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte "Reinigbarkeit" der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere aus.

Unter *Trocknungszeit* wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirroberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel VI als Monomer bevorzugt,



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12

Kohlenstoffatomen, mit $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOR}^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

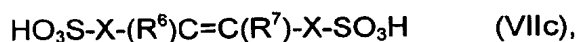
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel VI beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$), Methacrylsäure ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3$) und/oder Maleinsäure ($\text{R}^1 = \text{COOH}$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel VII bevorzugt,



in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-\text{H}$ $-\text{CH}_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOR}^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ und $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln VIIa, VIIb und/oder VIIc,



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ und $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$ in Formel VIIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$ in Formel VIIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel VIIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel VIIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ in Formel VIIb), Allylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel VIIa), Methallylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel VIIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel XVIIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel VIIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel VIIb), Styrolsulfonsäure ($X = C_6H_4$ in Formel VIIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel VIIa), 3-Sulfopropylacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel VIIa), 3-Sulfopropylmethacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel VIIb), Sulfomethacrylamid ($X = -C(O)NH-$ in Formel VIIb), Sulfomethylmethacrylamid ($X = -C(O)NH-CH_2-$ in Formel VIIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI.



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter

oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel VII



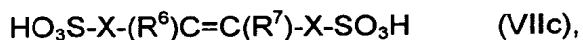
in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln VIIa, VIIb und/oder VIIc:



in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel VIII



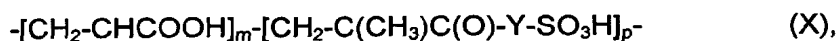
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Mittel ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IX



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel X



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XI



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XI

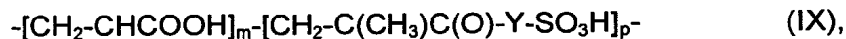
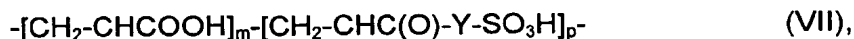


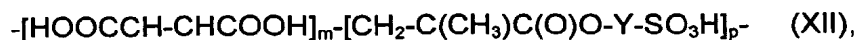
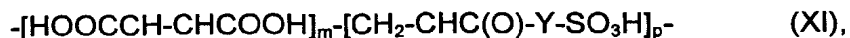
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln VII und/oder VIII und/oder IX und/oder X und/oder XI und/oder XII





enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan® PA15 bzw. Sokalan® PA25 (BASF) erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als Weichspüler oder Waschzusatzmittel konfektioniert werden. Je nach gewünschtem Verwendungszweck können weitere Inhaltsstoffe eingesetzt werden. Weichspülerzusammensetzungen für die Spülbadaavivage sind im Stand der Technik breit beschrieben. Üblicherweise enthalten diese Zusammensetzungen als Aktivsubstanz eine kationische quartäre Ammoniumverbindung, die in Wasser dispergiert wird. Je nach Gehalt der fertigen Weichmacherzusammensetzung an Aktivsubstanz spricht man von verdünnten, anwendungsfertigen Produkten (Aktivsubstanzgehalte unter 7 Gew.-%) oder sogenannten Konzentraten (Aktivsubstanzgehalt über 7 Gew.-%). Wegen des geringeren Volumens und den damit gleichzeitig verringerten Verpackungs- und Transportkosten besitzen die Textilweichmacherkonzentrate Vorteile aus ökologischer Sicht und haben sich im Markt mehr und mehr durchgesetzt. Aufgrund der Einarbeitung von kationischen Verbindungen, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, liegen übliche Weichspülerzusammensetzungen in Form von Dispersionen vor, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und sind nicht durchscheinend. Aus Gründen der Produktästhetik kann es aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher durchscheinende,

klare Weichspüler zur Verfügung zu stellen, die sich optisch von den bekannten Produkten abheben.

Als textilweichmachende Aktivsubstanz enthalten erfindungsgemäße portionierte Weichspüler vorzugsweise kationische Tenside, die bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden (Formeln XII, XIII und XIV). Besonders bevorzugt enthalten erfindungsgemäße "Weichspül-Portionen" sogenannte Esterquats. Während es eine Vielzahl möglicher Verbindungen aus dieser Substanzklasse gibt, werden erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug Esterquats eingesetzt, die sich durch Umsetzung von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, gegebenenfalls nachfolgende Alkoxylierung des Reaktionsproduktes und Quaternierung in an sich bekannter Weise herstellen lassen, wie es in der **DE 195 39 846** beschrieben ist.

Die auf diese Weise hergestellten Esterquats eignen sich in hervorragender Weise zur Herstellung erfindungsgemäßer Portionen, die als Weichspüler eingesetzt werden können. Da je nach Wahl des Trialkanolamins, der Fettsäuren und der Dicarbonsäuren sowie des Quaternierungsmittels eine Vielzahl geeigneter Produkte hergestellt und in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden kann, ist eine Beschreibung der erfindungsgemäß vorzugsweise einzusetzenden Esterquats über ihren Herstellungsweg präziser als die Angabe einer allgemeinen Formel.

Die genannten Komponenten, die miteinander zu den vorzugsweise einzusetzenden Esterquats reagieren, können in variierenden Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind portionierte Weichspüler bevorzugt, in denen ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten ist. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Triethanolamin, so daß weitere bevorzugte portionierte Weichspüler der vorliegenden Erfindung ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise

quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten.

Als Fettsäuren können im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Säuren verwendet werden. Dabei kann im Reaktionsgemisch als Fettsäure durchaus auch eine bei Raumtemperatur nicht-feste, d.h. pastöse bis flüssige, Fettsäure eingesetzt werden.

Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Esterquats für die erfindungsgemäßen klaren wäßrigen Weichspüler beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinssäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläostearinsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Fettsäuren der Formel XIII im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats bevorzugt, so daß bevorzugte portionierte Weichspüler ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren der Formel XIII,



(XIII)

in der R1-CO- für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

Als Dicarbonsäuren, die sich zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzenden Esterquats eignen, kommen vor allem gesättigte oder ein- bzw. mehrfach ungesättigte α - ω -Dicarbonsäuren in Betracht. Beispielhaft seien hier die gesättigten Spezies Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- und Dodecansäure, Brassylsäure, Tetra- und Pentadecansäure, Thapisäure sowie Hepta-, Octa- und Nonadecansäure, Eicosan- und Heneicosansäure sowie Phellogensäure genannt. Vorzugsweise im Reaktionsgemisch eingesetzt werden dabei Dicarbonsäuren, die der allgemeinen Formel XXIII folgen, so daß portionierte erfindungsgemäße Mittel bevorzugt sind, die ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren der Formel XIV,



in der X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

Unter der Vielzahl der herstellbaren und erfindungsgemäß einsetzbaren Esterquats haben sich wiederum solche besonders bewährt, in denen das Alkanolamin Triethanolamin und die Dicarbonsäure Adipinsäure ist. Somit sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel besonders bevorzugt, die ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Adipinsäure im molaren Verhältnis 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1, das anschließend in an sich bekannter

Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten

Die erfindungsgemäßen Mittel können – unabhängig davon, ob sie als Textilwaschmittel, Waschhilfsmittel oder Weichspüler formuliert werden – auch mit weiteren Zusatznutzen ausgestattet werden. Hier sind beispielsweise farbübertragungsinhibierende Zusammensetzungen, Mittel mit "Anti-Grau-Formel", Mittel mit Bügelerleichterung, Mittel mit besonderer Duftfreisetzung, Mittel mit verbesserter Schmutzablösung bzw. Verhinderung von Wiederanschmutzung, antibakterielle Mittel, UV-Schutzmittel, farbauffrischende Mittel usw. formulierbar. Einige Beispiele werden nachstehend erläutert:

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken. Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern. Fettsäureamiden, -alkyloleestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und

aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate

(Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Beispiele:**BEISPIEL 1:**

Erfindungsgemäße Umhüllungen in Form von Halbkugeln, Cups, mit einem Innenradius von 24 mm wurden durch Spritzguß auf einer hydraulischen Schneckenspritzgußmaschine Typ 221 M der Firma Arburg hergestellt. Diese Cups wurden danach optional jeweils mit Mittel befüllt und (sowohl in befüllten wie auch in unbefüllten Varianten) mit einer aufgeschweißten, ebenfalls wasserlöslichen, Deckelfolie flüssigkeitsdicht verschlossen.

Am Anschluß wurden die Produkte in mechanischen Belastungstests auf ihre Beständigkeit und Leckagedichtigkeit überprüft.

Bei dem wasserlöslichen Hüllmaterial zur Aufnahme der reinigungsaktiven Zusammensetzung handelte es sich um ein thermoplastisch verarbeitbares PVA-Blend der Firma Texas Polymers, U.S.A., Type "Vinex 2019" (Melt Flow Index 26-30; 2,16 kg; 190 °C). Die Polymerpellets, über eine Dosierschnecke zudosiert, wurden in den Spritzgußextruder eingezogen und bei ansteigendem Temperaturprofil vom Einzug zum Düsenkopf aufgeschmolzen (Zone 1: 140 °C; Zonen 2 bis 5: 160 °C bis 195 °C; Düse: 210 °C), sodann der zyklisch geschlossenen Spritzgussform über den Anspritzpunkt zum Ausspritzen der Artikel zugeführt.

Die Hälfte der Halbschalen wurden mit je 25 ml der nachstehend beschriebenen wasserarmen Reinigungsmittelzusammensetzung befüllt.

Wasserarme ADD-Reinigungsmittelrezeptur [%]:

Natriumcarbonat	16,0
Natriumtripolyphosphat	71,7
Natriumperborat	5,0
Tetraacetylenhydriamin	1,25
Benzotriazol	0,5
C12-Fettalkohol mit 3 EO	1,25
Farbstoff	0,1
Enzyme	3,0
Parfüm	0,2
Silikonöl	1,0

Im Anschluß wurden die befüllten/unbefüllten Halbschalen entlang einer umlaufenden Krempe (Stegbreite 2 mm) mit einer wasserlöslichen PVA-Folie in einem Mehrkavitätsiegelwerkzeug der Firma Illig Maschinenbau verschweißt (Siegeltemperatur 180 – 190 °C) und im Anschluß überstehendes Folienmaterial abgestanzt (optional entlang oder mitsamt der überstehenden Stegkrempe). Es kamen dabei zwei Typen PVA-Folie zur Verwendung, wie sie aus der Produktion von herkömmlichen Portionsbeuteln (PVA-Pouches) mit wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen bekannt sind: Aicello SA 75, Greensol M 8630.

Die Umhüllungen wurden unter Verwendung einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick, Typ 1425 mechanischen Belastungstests unterzogen, wobei diese mechanischen Messungen sowohl unmittelbar nach Herstellung der Umhüllungen, als auch nach Konditionierung bei einem Standardklima von 23 °C und 50 % relativer Feuchte (12 Stunden) erfolgten.

Es ergaben sich die folgenden Meßwerte:

- Verformungsarbeit w und Rückstellgeschwindigkeit v der unbefüllten Cups bei einem Stauchweg von 22 mm entlang der kürzesten Achse
(leere Cups auf Folienseite liegend; Eindrückversuch mit 8 mm-Rundstab):

leere PVA-Cups, Wandstärke s	Kraft F_1 [N]	w [Nm]	v [mm/min]	Anzahl der möglichen Wiederholungsläufe
$s = 0,55$ mm	$12,3 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,005$	< 1	> 5

- F_1 : Verformungskraft
- w : Verformungsarbeit
- v : Rückstellgeschwindigkeit

befüllte PVA-Cups, Wandstärke s	Kraft F_{\max} [N]	Zahl der Messwiederholungen
$s = 0,55$ mm	332 ± 53	> 5

F_{\max} : Stauchwiderstand nach DIN 55526.1 (befüllte Cups auf Folienseite liegend)

BEISPIEL 2:

Es wurden blasextrudierte, wasserlösliche Umhüllungen im Blow-Fill-Seal-Verfahren inline-hergestellt und im Anschluß auf ihre wiederholte mechanische Belastbarkeit hin überprüft.

Hierzu wurden in diesem Fallbeispiel 50 ml-Flüssigwaschmittelportionen in Form von beidseitig mit einer 4 mm-tiefen Gravur versehene Kugeln mit einem Außendurchmesser von 47,7 mm nach dem folgenden Verfahren hergestellt.

Auf einer diskontinuierlich getakteten Blow-Fill-Seal-Maschine der Firma Rommelag/Kocher-Plastik Typ „bottelpack-Anlage 2012“ (mit Vierfachblaskopf, sequentiell angeströmt) wurden in unterschiedlichen Läufen diverse blasextrudierbare PVA-Compounds (z.B. „Vinex 2034“ ex Texas Polymers sowie „L 734“, „KSE Mowiflex LPTC 221“ ex Clariant/Kuraray) mit gleichmäßigem wie auch ansteigendem Temperaturprofil (180 °C Extruderzonen, 180 bis 196 °C Blaskopf) im Extruder thermoplastisch aufgeschmolzen und zu vier Schlauchvorformlingen gleichzeitig ausgeblasen.

Die aus dem PVA-Blend extrudierten Kübel wurden in die geöffnete Blasform vorgeschoben und die schlauchförmigen Vorformlinge mittels eines Schneideisens (Warmschneider) unterhalb der Form abgeschnitten.

In einem nachgeschalteten Schritt wurde die Form geschlossen, wodurch gleichzeitig am Boden des jeweiligen Vorformlings über die Klemmwirkung thermisch versiegelt wurde. Mittels einer integrierten Blas- und Füll-Pinoleneinheit, in den Halsbereich des jeweiligen Vorformlings im Werkzeug eingeführt, wurde mittels Preßluft sowie mittels eines innen an die Form angelegten Vakuums der jeweilige Vorformling an die kugelförmigen Matrizenwände der jeweiligen Werkzeugkavitäten ausgeformt.

Das gesamte Hüllgewicht betrug in einem exemplarischen Versuch 1,5 g, mit in allen vier Kavitäten bezüglich ihrer Wandstärken sehr regelmäßig ausgeformten Produkten (Wandstärke s im Bereich der Bodenbacke ca. 300 µm; im äquatorialen Bereich, an der Sollbruchstelle, ca. 70 bis 100 µm).

Jede Umhüllung wurde über die integrierte Blas- und Füll-Pinoleneinheit mit 50 ml einer wasserarmen Flüssigwaschmittelrezeptur der nachfolgenden Zusammensetzung befüllt.

Rohstoff	Menge in Gewichtsprozent
Glycerin	1,0
Ethanol	3,26
Morlox MO 154 ^[a]	22,5
LAS-MEA ^[b]	24,5
Edenor K12-18 ^[c]	17,5
Dequest 2066 ^[d]	0,6
Polygel W30 ^[e]	optional 0,2
Ethanolamin	4,9
BLAP S260 SLD2 ^[f]	1,0
Termamyl 300 LDX ^[g]	0,2
Carezym 4500L ^[h]	0,06
Wasser	6,0
Tinopal CBS-CL ^[i]	0,045
Farbstoff	+
Parfum	+
Propylenglycol	ad 100

^[a] C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+5-EO+4-PO ex Sasol

^[b] Dodecylbenzolsulfonsäure-Monoethanolamin-Salz ex Sasol

^[c] Kokosölfettsäure geschnitten (C₈₋₁₈-Fettsäure) ex Cognis

^[d] Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure-hepta-Natrium-Salz ex Solutia

^[e] Acryl-Copolymer, carboxylgruppenhaltig ex 3V Sigma

^[f] Protease ex Biozym

^[g] Amylase ex Novo

^[h] Cellulase ex Novo

^[i] Distyrylbiphenyl-Derivat, anionisch ex Ciba

Nach dem Befüllen wurde zunächst die integrierte, vierteilige Blas- und Füll-Pinoleneinheit aus dem Werkzeug zurückgezogen und dann die oberen Backen des

Werkzeugs so geschlossen, daß das erforderliche Verschließen der Umhüllung zu einem flüssigkeitsdichten PVA-Behälter über thermische Versiegelung erfolgte.

Zur Überprüfung der mechanischen Belastbarkeit wurden auf einer Prüfmaschine der Firma Zwick Stauchtests mit Rundstab $\varnothing = 8$ mm bei einem in der Höhe verfahrenen Prüfweg von 22 mm in Mehrfachbestimmung (Wiederholungsmessung an je einer Umhüllung durch mehrfaches Abfahren desselben Prüfprogrammes) durchgeführt.

Der nachfolgenden Tabelle mit den Testwerten ist zu entnehmen, daß die für die zuvor beschriebenen befüllten Umhüllungen bestimmte Verformungsarbeit bei mehrfacher Messung eine Standardabweichung unterhalb 1 % des Mittelwertes aufweisen.

Eindrückversuch mit Rundstab $\varnothing = 8$ mm, 22 mm Prüfweg, auf Zwick-Prüfmaschine

Mehrfachbestimmung: jeweils n-ter Durchgang	Nach mehrtägiger Lagerzeit	
	F_1 [N]	Verformungsarbeit w [Nm]
1.	16,6	0,108
2.	16,8	0,106
3.	16,7	0,105
4.	16,6	0,104
5.	16,7	0,104
6.	16,8	0,105
7.	16,8	0,104
8.	16,8	0,104
Mittelwert	16,7	0,105
Standardabweichung	0,1	0,001
Standardabweichung [%]	0,6	0,9

BEISPIEL 3:

Konfektionierte Verkaufsverpackungen, welche je 12 Stück der lose in einem Polyethylenbeutel gelagerten Umhüllungen nach Beispiel 2 enthielten, wobei dieser Polyethylenbeutel sich wiederum in einem Karton befand, wurden Fallversuchen unterzogen. Die erfindungsgemäßen Umhüllungen überstanden dabei einen Sturz aus einer Fallhöhe von 2 m ohne das Auftreten von Schäden oder Leckagen problemlos.

Patentansprüche:

1. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, umfassend eine Zubereitung, welche von einer Umhüllung umgeben ist; dadurch gekennzeichnet, daß die unbefüllte Umhüllung
 - durch eine Kraft $F_1 > 0 \text{ N}$ und $\leq 500 \text{ N}$ längs eines Weges s_1 verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung ihrer ursprünglichen Form zurückkehrt und/oder
 - nach Wegfall der Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v > 0 \text{ mm/min}$ und $\leq 1000 \text{ mm/min}$ aufweist.
2. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die unbefüllte Umhüllung nach Wegfall der Krafteinwirkung in ihre ursprüngliche Form zurückkehrt.
3. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die unbefüllte Umhüllung durch eine Kraft $F_2 \leq 100 \text{ N}$, vorzugsweise durch eine Kraft $F_3 \leq 60 \text{ N}$, besonders bevorzugt durch eine Kraft $F_4 \leq 40 \text{ N}$ und insbesondere durch eine Kraft $F_5 \leq 20 \text{ N}$ verformbar ist.
4. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die unbefüllte Umhüllung nach Wegfall der Krafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v \leq 500 \text{ mm/min}$, vorzugsweise $v \leq 100 \text{ mm/min}$, besonders bevorzugt $v \leq 50 \text{ mm/min}$, weiter bevorzugt $v \leq 10 \text{ mm/min}$ und insbesondere $v \leq 1 \text{ mm/min}$ aufweist.
5. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Verformung der unbefüllten Umhüllung eine Verformungsarbeit $w \leq 5 \text{ Nm}$, vorzugsweise $w \leq 1 \text{ Nm}$, besonders bevorzugt $w \leq 0,5 \text{ Nm}$, weiter bevorzugt $w \leq 0,3 \text{ Nm}$ und insbesondere $w \leq 0,25 \text{ Nm}$ erforderlich ist.
6. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, umfassend eine Zubereitung, welche von einer Umhüllung umgeben ist; dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel (= die befüllte Umhüllung)

- durch eine Kraft $F_1 > 0 \text{ N}$ und $\leq 500 \text{ N}$, vorzugsweise durch eine Kraft $F_2 \leq 100 \text{ N}$, besonders bevorzugt durch eine Kraft $F_3 \leq 60 \text{ N}$ und insbesondere durch eine Kraft $F_4 \leq 20 \text{ N}$ verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung ihrer ursprünglichen Form zurückkehrt und/oder.
 - nach Wegfall der Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v > 0 \text{ mm/min}$ und $\leq 1000 \text{ mm/min}$ aufweist.
7. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel (= die befüllte Umhüllung) nach Wegfall der Krafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v \leq 500 \text{ mm/min}$, vorzugsweise $v \leq 100 \text{ mm/min}$, besonders bevorzugt $v \leq 50 \text{ mm/min}$, weiter bevorzugt $v \leq 10 \text{ mm/min}$ und insbesondere $v \leq 1 \text{ mm/min}$ aufweist.
8. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß für die Verformung des Mittels (= der befüllten Umhüllung) eine Verformungsarbeit $w \leq 5,0 \text{ Nm}$, vorzugsweise $w \leq 2,5 \text{ Nm}$, besonders bevorzugt $w \leq 1,0 \text{ Nm}$, weiter bevorzugt $w \leq 0,75 \text{ Nm}$ und insbesondere $w \leq 0,5 \text{ Nm}$ erforderlich ist.
9. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Stauchwiderstand F_{\max} des Mittels (= der befüllten Umhüllung) 20 bis 2000 N, vorzugsweise 50 bis 1000 N, besonders bevorzugt 75 bis 600 N, weiter bevorzugt 100 bis 500 N und insbesondere 150 bis 400 N beträgt.
10. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die befüllte/unbefüllte Umhüllung bei n -facher, mit $n \geq 2$, beispielsweise 3 oder 4, bevorzugt 8, 10, 15 oder 20, Wiederholung der jeweiligen Messung der Rückstellgeschwindigkeit, der Verformungsarbeit oder des Stauchwiderstands an einem zu prüfenden Individuum eine prozentuale Standardabweichung, bezogen auf den mittleren Meßwert, von geringer als 100 %, vorzugsweise geringer als 50 %, weiter bevorzugt geringer als 40 %, besonders bevorzugt geringer als 30 %, insbesondere geringer als 20 %, insbesondere bevorzugt geringer als 10 %, äußerst bevorzugt geringer als 8 %, beispielsweise

geringer als 5 %, vorteilhafterweise geringer als 3 %, beispielsweise geringer als 2 % und extrem bevorzugt geringer als 1 % aufweist.

11. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der Umhüllung 100 bis 5000 μm , vorzugsweise 200 bis 3000 μm , besonders bevorzugt 300 bis 2000 μm und insbesondere 500 bis 1500 μm beträgt.
12. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Propfpolymere und Polyether und deren Mischungen umfaßt.
13. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.
14. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.
15. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

16. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Polymerisationsgrad zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500 liegt.
17. Portioniertes Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung die genannten Polymere in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Umhüllung, enthält.
18. Verfahren zur Herstellung eines portionierten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch Spritzguß und/oder Blasextrusion, insbesondere Blow-Fill-Seal-Verfahren, und/oder Thermoformverfahren erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal	Application No
PCT/EP 02/09970	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 155 971 A (WYSONG ROBERT D) 22 May 1979 (1979-05-22) claims examples 1,12,24-31 column 1, line 14 - line 44 column 2, line 25 - line 38 column 7, line 61 - line 68 column 9, line 32 - line 37 column 12, line 33 -column 13, line 60 ---	1-18
X	GB 1 330 745 A (DU PONT) 19 September 1973 (1973-09-19) claims 1-8,11,12 examples 1-14 page 2, line 84 - line 89 page 2, line 113 - line 116 page 3, line 109 - line 120 page 4, line 24 - line 32 --- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2003

Date of mailing of the international search report

13/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationa

Application No

PCT/EP 02/09970

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 115 292 A (MUELLER FRANK J ET AL) 19 September 1978 (1978-09-19) claims 1,5-11 examples I-XXV column 2, line 61 -column 3, line 53 column 17, line 34 - line 63 ---	1-18
P,X	WO 02 14460 A (HENKEL KGAA) 21 February 2002 (2002-02-21) claims 1-6 examples page 10, paragraph 2 -page 14, paragraph 1 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Internat

Application No

PCT/EP 02/09970

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4155971	A	22-05-1979	US 4119604 A	10-10-1978
			AT 359285 B	27-10-1980
			AT 598577 A	15-03-1980
			AU 508102 B2	06-03-1980
			AU 2797377 A	22-02-1979
			BE 882471 A7	16-07-1980
			BE 882472 A7	16-07-1980
			BE 882473 A7	16-07-1980
			BR 7705397 A	04-04-1978
			CA 1102470 A1	02-06-1981
			CH 629835 A5	14-05-1982
			DE 2737339 A1	23-02-1978
			DK 366177 A	19-02-1978
			EG 13050 A	31-10-1980
			ES 461687 A1	16-05-1979
			FI 772473 A	19-02-1978
			FR 2362187 A1	17-03-1978
			GB 1579753 A	26-11-1980
			GR 64228 A1	14-02-1980
			IE 45333 B1	28-07-1982
			IL 52764 A	30-06-1980
			IT 1083925 B	25-05-1985
			JP 53024351 A	07-03-1978
			LU 77987 A1	27-04-1978
			MX 4600 E	25-06-1982
			MY 31684 A	31-12-1984
			NL 7709157 A	21-02-1978
			NO 772870 A	21-02-1978
			NZ 184942 A	20-09-1978
			PH 16307 A	05-09-1983
			PT 66921 A ,B	01-09-1977
			SE 420317 B	28-09-1981
			SE 7709269 A	19-02-1978
			TR 20014 A	16-06-1980
			US 4156047 A	22-05-1979
			ZA 7704384 A	28-06-1978
GB 1330745	A	19-09-1973	AU 3219471 A	15-02-1973
			BE 771127 A1	16-12-1971
			DE 2139112 A1	17-02-1972
			FR 2104234 A5	14-04-1972
			HU 163521 B	27-09-1973
			LU 63694 A1	17-12-1971
			NL 7111068 A	15-02-1972
			OA 3777 A	24-12-1971
			US 3892905 A	01-07-1975
			ZA 7105103 A	26-04-1972
US 4115292	A	19-09-1978	NONE	
WO 0214460	A	21-02-2002	DE 10040724 A1	07-03-2002
			AU 9374301 A	25-02-2002
			WO 0214460 A2	21-02-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 155 971 A (WYSONG ROBERT D) 22. Mai 1979 (1979-05-22) Ansprüche Beispiele 1,12,24-31 Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 44 Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 38 Spalte 7, Zeile 61 - Zeile 68 Spalte 9, Zeile 32 - Zeile 37 Spalte 12, Zeile 33 - Spalte 13, Zeile 60 ---	1-18
X	GB 1 330 745 A (DU PONT) 19. September 1973 (1973-09-19) Ansprüche 1-8,11,12 Beispiele 1-14 Seite 2, Zeile 84 - Zeile 89 Seite 2, Zeile 113 - Zeile 116 Seite 3, Zeile 109 - Zeile 120 Seite 4, Zeile 24 - Zeile 32 --- -/--	1-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Februar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 115 292 A (MUELLER FRANK J ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19) Ansprüche 1,5-11 Beispiele I-XXV Spalte 2, Zeile 61 -Spalte 3, Zeile 53 Spalte 17, Zeile 34 - Zeile 63 ---	1-18
P,X	WO 02 14460 A (HENKEL KGAA) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Ansprüche 1-6 Beispiele Seite 10, Absatz 2 -Seite 14, Absatz 1 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat

Aktenzeichen

PCT/EP 02/09970

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4155971	A	22-05-1979	US	4119604 A	10-10-1978
			AT	359285 B	27-10-1980
			AT	598577 A	15-03-1980
			AU	508102 B2	06-03-1980
			AU	2797377 A	22-02-1979
			BE	882471 A7	16-07-1980
			BE	882472 A7	16-07-1980
			BE	882473 A7	16-07-1980
			BR	7705397 A	04-04-1978
			CA	1102470 A1	02-06-1981
			CH	629835 A5	14-05-1982
			DE	2737339 A1	23-02-1978
			DK	366177 A	19-02-1978
			EG	13050 A	31-10-1980
			ES	461687 A1	16-05-1979
			FI	772473 A	19-02-1978
			FR	2362187 A1	17-03-1978
			GB	1579753 A	26-11-1980
			GR	64228 A1	14-02-1980
			IE	45333 B1	28-07-1982
			IL	52764 A	30-06-1980
			IT	1083925 B	25-05-1985
			JP	53024351 A	07-03-1978
			LU	77987 A1	27-04-1978
			MX	4600 E	25-06-1982
			MY	31684 A	31-12-1984
			NL	7709157 A	21-02-1978
			NO	772870 A	21-02-1978
			NZ	184942 A	20-09-1978
			PH	16307 A	05-09-1983
			PT	66921 A ,B	01-09-1977
			SE	420317 B	28-09-1981
			SE	7709269 A	19-02-1978
			TR	20014 A	16-06-1980
			US	4156047 A	22-05-1979
			ZA	7704384 A	28-06-1978
GB 1330745	A	19-09-1973	AU	3219471 A	15-02-1973
			BE	771127 A1	16-12-1971
			DE	2139112 A1	17-02-1972
			FR	2104234 A5	14-04-1972
			HU	163521 B	27-09-1973
			LU	63694 A1	17-12-1971
			NL	7111068 A	15-02-1972
			OA	3777 A	24-12-1971
			US	3892905 A	01-07-1975
			ZA	7105103 A	26-04-1972
US 4115292	A	19-09-1978	KEINE		
WO 0214460	A	21-02-2002	DE	10040724 A1	07-03-2002
			AU	9374301 A	25-02-2002
			WO	0214460 A2	21-02-2002